



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 42 241 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 10 L 1/22
C 10 L 1/18

⑳ Aktenzeichen: P 41 42 241.4
㉔ Anmeldetag: 20. 12. 91
㉕ Offenlegungstag: 24. 6. 93

DE 41 42 241 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Mohr, Jürgen, Dr., 6718 Grünstadt, DE;
Oppenländer, Knut, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Thomas, Jürgen, Dr., 6701 Fußgönheim, DE;
Schreyer, Peter, Dr., 6940 Weinheim, DE

⑤4 Kraftstoffe für Ottomotoren

⑤7 Kraftstoffe für Ottomotoren, die eine Kombination aus einer Stickstoff-haltigen Detergens-Komponente und einem Alkoxyat als Trägeröl-Komponente enthalten, wobei das Alkoxyat ein Dialkylphenol-gestartetes Propoxyat ist.

DE 41 42 241 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, die geringe Mengen einer Kombination einer stickstoffhaltigen Detergens-Komponente und einer Trägeröl-Komponente enthalten, wobei die Trägeröl-Komponente Dialkylphenol-gestartete Propoxylate umfaßt.

Vergaser und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z. B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladitive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Je nach Wirkungsweise, aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergens-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und "clean-up-Effekt") und zwar, aufgrund veränderter thermischer Eigenschaften, insbesondere auch an Zonen höherer Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

Auch die Frage nach der Zunahme des Oktanzahlbedarfs eines Ottomotors, bedingt durch Ablagerungen im Brennraum über eine gewisse Laufzeit, und die Möglichkeit, hier durch gezielte Additivierung des Kraftstoffes positiv einzugreifen, geraten immer mehr in den Blickpunkt des Interesses bei der Entwicklung neuer Additive.

Durch geschickte Kombination solcher das Einlaßsystem reinhaltender Detergentien mit weiteren Komponenten kann ein breiteres Wirkungsspektrum solcher Formulierungen erzielt werden.

Insbesondere den sogenannten Trägerölen kommt hierbei eine zentrale Aufgabe zu.

So gelingt es zum einen, mit speziellen, meist synthetischen Trägerölkompontenten aufgrund synergistischer Effekte den Wirkungsgrad der Detergentien im Vergaser oder Einlaßsystem zu erhöhen. Bestimmte Additive entfalten diese Wirkung überhaupt erst in Kombination mit einem Öl.

Zum anderen können durch Trägerölzugaben Motorbereiche positiv beeinflußt werden, die von den herkömmlichen, vorwiegend im Einlaßsystem wirkenden Additiven normalerweise nicht erreicht werden.

Hierzu sind vor allem die bereits angesprochenen Brennraumablagerungen (ORI-Problem) zu nennen.

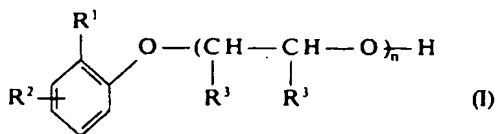
Aus der US 48 77 416 sind Kraftstoffgemische bekannt, die neben einem Amin als Detergens-Komponente ein Trägeröl enthalten. Als Trägeröl werden Poly(oxyalkylen)monoole mit Kohlenwasserstoff-Endgruppen genannt. Als Kohlenwasserstoff-Endgruppen sind eine große Zahl von möglichen Resten erwähnt, darunter insbesondere C₇—C₃₀-Alkylphenyl. Beispielhaft wird ein Trägeröl beschrieben, das durch Butoxilierung von Dodecylphenol erhalten wurde.

Neben den Effekten bezüglich der Reinhaltung von Ventilen und Einlaßsystem und der Verhinderung von Brennraumablagerungen ist bei der Auswahl der Additive jedoch auch noch die Verträglichkeit untereinander zu berücksichtigen. So dürfen die Detergentien und Trägeröle, wenn sie in einem Konzentrat vorliegen, nicht zu Abscheidungen oder Phasentrennung führen. Dies wird gemäß der US 48 77 416 bei den Alkylphenol-gestarteten Trägerölen z. B. dadurch erreicht, daß als Alkylphenoxid Butylenoxid verwendet wird, das jedoch verhältnismäßig aufwendig herzustellen und dessen Einsatz kostenintensiv ist.

Es bestand daher die Aufgabe, Kombinationen von Additiven für Kraftstoffe zu finden, die zum einen synergistische Wirkung im Hinblick auf Einlaßsystemreinhaltung in Ottomotoren entfalten, andererseits den Anstieg des Oktanzahlbedarfs eines Motors möglichst gering halten bzw. sogar verhindern und die in konzentrierter Lösung gut miteinander verträglich sind, d. h. sich nicht entmischen. Die Additive sollen sich zudem aus möglichst leicht zugänglichen Stoffen herstellen lassen und thermostabil sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Kraftstoffe für Ottomotoren, die enthalten eine Kombination aus

- a) 10 bis 5000 ppm einer stickstoffhaltigen Detergens-Komponente und
- b) 10 bis 5000 ppm eines Alkoxylats der folgenden Formel I



in der bedeuten

R¹ und R² unabhängig voneinander einen verzweigten oder unverzweigten C₆—C₃₀-Alkylrest, einer der beiden Reste R³ Methyl und der andere Wasserstoff und n = 1 bis 100.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Alkoxylate, obwohl zu ihrer Herstellung kein Butylenoxid verwendet wird, eine gute Verträglichkeit mit der stickstoffhaltigen Detergens-Komponente

aufweisen und außerdem die genannten Ablagerungen im Einlaßsystem und im Brennraum verhindern.

Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, daß durch die erfindungsgemäßen Alkoxyate der Formel I eine Verträglichkeit mit dem Detergens auch dann noch gegeben ist, wenn als zusätzlicher Bestandteil der Trägeröl-Komponente ein monoalkylsubstituiertes Propoxylat vorhanden ist, obwohl dieses Propoxylat für sich nicht ohne weiteres mit der stickstoffhaltigen Detergens-Komponente verträglich ist.

Die Trägeröl-Komponente kann daher neben dem Bestandteil b) noch 10 bis 5000 ppm (bez. auf den Kraftstoff) eines Monoalkylphenol-gestarteten Propoxylats umfassen, wobei für dieses Propoxylats die in Formel I angegebene Struktur mit der Maßgabe gilt, daß R^1 wegfällt, und insbesondere gilt, daß die Menge des Monoalkylphenol-gestarteten Propoxylats nicht größer ist als die Menge des Dialkylphenol-gestarteten Propoxylats nach Formel I.

Es ist auch möglich, zu der erfindungsgemäßen Additiv-Kombination noch andere Trägeröl-Komponenten zuzugeben, z. B. Ester aus Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren und Alkanolen oder Polyolen, wie sie in der DE 38 38 918 A1 beschrieben sind.

Als bevorzugte Alkoxyate werden Verbindungen eingesetzt, in denen R^1 und/oder R^2 einen verzweigten oder unverzweigten C_7-C_{18} -Alkylrest bedeuten und $n = 5$ bis 50, insbesondere $n = 7$ bis 30, ist.

Bevorzugt enthalten die Kraftstoffe 20 bis 2000 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm (alle ppm-Angaben sind jeweils bezogen auf das Gewicht) der Detergens-Komponente a) bzw. des Alkoxyats b).

Als stickstoffhaltige Detergens-Komponente in der Mischung mit den erfindungsgemäßen Trägerölen kann prinzipiell jedes bekannte der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z. B. bei J. Falbe, U. Hasseroth, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladitive, G. Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 221 f. oder bei K. Owen, Gasoline und Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons 1989, S. 23 ff. beschrieben sind.

Vorzugsweise verwendet man Verbindungen mit einer Amin-, Amid- oder Imid-Gruppe, insbesondere Polyisobutylamine gemäß EP 02 44 616, Ethylendiamintetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP 01 88 786 oder Polyetheramine gemäß EP 03 56 725, wobei auf die Definitionen in diesen Literaturstellen hiermit Bezug genommen wird.

Auch Mischungen derartiger Detergentien können eingesetzt werden.

Als weitere Detergentien bzw. zusätzliche Dispergatoren sind Amide oder Imide des Polyisobutylbernsteinsäureanhydrids, Polybutenpolyamine sowie langkettige Carbonamide und -imide geeignet.

Die Herstellung der Alkoxyate ist allgemein bekannt und z. B. in der EP 3 76 236 A1 beschrieben.

Die als Starter eingesetzten Dialkylphenole werden in üblicher Weise durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Phenolen mit den entsprechenden Olefinen oder Olefingemischen hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Propoxylate weisen ausgezeichnete Verträglichkeit besonders mit den bereits genannten Polyisobutylaminen in den jeweiligen Formulierungen auf.

Sie unterstützen deren Wirkung als Einlaßsystemreiniger unter anderem auch im Sinne einer Detergens-Einsparung.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbesondere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkohole für Methanol, Ethanol, tert.-Butanol sowie Ether, z. B. Methyltertiärbuthylether enthalten. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden alkoxylierten Polyetheraminen enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder weitere Detergentien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze org. Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie para-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin, Morpholin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Auch phenolische Antioxidantien wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-Butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure und deren Derivate werden Kraft- und Schmierstoffen zugesetzt.

Als Maß für die Wirksamkeit im Hinblick auf Brennraumablagerungen werden von verschiedenen Autoren (s. z. B. US 48 77 416) die Ergebnisse thermogravimetrischer Analysen herangezogen, da ein genereller Motortest hierfür noch nicht existiert.

Thermogravimetrische Analysen liefern zum einen Aussagen über die thermische Belastbarkeit einer Probe, z. B. einer thermooxidativen Bedingungen. Andererseits lassen sie Rückschlüsse auf die Bildung von Ablagerungen bzw. Restmengen nach einer solchen thermooxidativen Behandlung zu. Erfahrungsgemäß günstig für den Einsatz als Trägeröl im Sinne dieser Erfindung ist die hohe thermische Belastbarkeit verbunden mit möglichst geringer bis verschwindender Rückstandbildung.

Die erfindungsgemäßen Alkoxyate längerkettiger Dialkylphenole erfüllen alle diese Forderungen (Synergismus mit Detergentien, belegt im Motortest; ausgezeichnete thermooxidative Eigenschaften, belegt durch thermogravimetrische Analyse) in hohem Maße.

Die Additiv-Kombination aus stickstoffhaltiger Detergens-Komponente und Alkoxyat als Trägerölkomponente wird bevorzugt als Konzentrat zur Verfügung gestellt, das 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, der Detergens-Komponente und 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% der Trägerölkomponente, d. h. des Propoxylats, enthält. Zur Vervollständigung auf 100 Gew.-% enthält das Konzentrat ein geeignetes Lösungsmittel, z. B. aromatische und/oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Schwenaphtha (Solvesso®).

Die Prüfung der Produkte auf ihre Eignung als Kraftstoffadditive erfolgt mittels Motorentest:

Nach CEC-F-02-T-79 wird die Wirkung als Ventilsreiniger getestet.

Beispiele

Herstellung eines erfindungsgemäßen Alkoxylats

300 Gew.-Teile eines Gemisches aus 55 Gew.-% Dinonylphenol und 45 Gew.-% Nonylphenol werden mit 0,8 Gew.-Teilen K-tert.-butylat in Autoklaven vorgelegt und mit 620 Gew.-Teilen Propylenoxid bei 120 bis 125°C umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird das so erhaltene Propoxylat mit Magnesiumsilikat solange behandelt, bis der Kalium-Gehalt unter 1 ppm liegt.

Ergebnisse der Motortests

Prüfungen als Einlaßsystem- und Ventilreiniger

Produkt	Ablagerungen (mg)*) Ventil-Nr.			
	1	2	3	4
Grundwert ohne Additivierung	417	289	176	660
Polyisobutylamin ¹⁾	70	83	135	121
200 ppm + 200 ppm Mineralöl ³⁾				
Polyisobutylamin	0	92	16	216
(200 ppm) + 200 ppm Polyether ²⁾				
Polyisobutylamin ¹⁾	0	0	0	0
200 ppm + 200 ppm				
erfindungsgemäßes Alkoxylat				
gemäß obigem Beispiel				

*) nach CEC-F-02-T-79.

¹⁾ nach DE-OS 36 11 230.

²⁾ längerkettiges Alkohol-Butoxylat nach US 50 04 478.

³⁾ Sn 500.

Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse

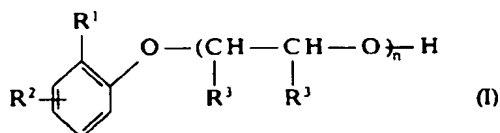
Die in der Figur abgebildete Thermogravimetrie-Kurve zeigt die relative Massenabnahme m/m_0 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Aufheizrate von 2°C pro Minute und in Anwesenheit von Luft. Die Halbwertstemperatur von 260 bis 270°C zeigt eine ausreichende thermooxidative Stabilität an; bei höheren Temperaturen zerfällt das Produkt nahezu rückstandsfrei (m ist dabei die jeweils gemessene Masse, m_0 die Anfangsmasse).

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend eine Kombination aus

a) 10 bis 5000 ppm einer stickstoffhaltigen Detergens-Komponente und

b) 10 bis 5000 ppm eines Alkoxylats der folgenden Formel I



in der bedeuten

R^1 und R^2 unabhängig voneinander einen verzweigten oder unverzweigten $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ -Alkylrest,

einer der beiden Reste R^3 Methyl und der andere Wasserstoff und

$n = 1$ bis 100.

2. Kraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Detergens-Komponente a) mindestens eine Verbindung mit einer Amin-, Amid- oder Imid-Gruppe ist.

3. Kraftstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Detergens-Komponente a) ein Polyisobutylamin ist oder enthält.

4. Kraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und/oder R^2 einen verzweigten oder unverzweigten $\text{C}_7 - \text{C}_{18}$ -Alkylrest bedeuten.

5. Kraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 5$ bis 50, insbesondere 7 bis 30 ist.

6. Konzentrat der Komponenten a) und b) nach Anspruch 1 in einem Lösungsmittel, enthaltend 10 bis 80 Gew.-% der stickstoffhaltigen Detergens-Komponente a) und 5 bis 70 Gew.-% des Alkoxylats b) der Formel I sowie eine zur Vervollständigung auf 100 Gew.-% erforderliche Menge an Lösungsmittel.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

